## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-196172

(43)Date of publication of application: 15.07.1994

(51)int.Cl.

## H01M 4/86

(21)Application number: 04-286991

(71)Applicant: YUASA CORP

(22)Date of filing:

30.09.1992

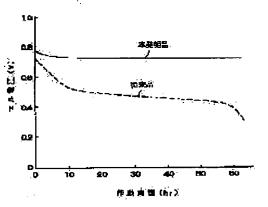
(72)Inventor: OKUYAMA RYOICHI

**NOMURA EIICHI** 

## (54) FUEL ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase thickness in a fuel electrode, enlarge a fuel cell, and prevent a cell voltage drop when gas leakage is caused in a part of electrolyte or the like. CONSTITUTION: A fuel electrode is mainly composed of mixture formed by mixing monovalent metallic oxide (lithium oxide or silver oxide) and zirconia formed by adding yttria as a stabilizer in nickel oxide. Thereby, it follows that the monovalent metallic oxide is added to the nickel oxide acting as a P type semiconductor. Thereby, thickness of a fuel electrode is increased, or a fuel cell is enlarged, or an increase in resistance is restrained even when gas leakage is caused in a part of electrolyte, so that a cell voltage drop can be prevented. The Figure shows a cell voltage changing condition when operated by setting current density for 200mA/cm2 at an operation temperature of 1000° C while creating a pin hole in electrolyte of each fuel cell of a product in the present invention and a conventional product.



(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

## 特開平6-196172

(43) 公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int. C1. 5

識別記号

T

FΙ

HO1M 4/86

審査請求 未請求 請求項の数2 (全3頁)

(21) 出願番号

特願平4-286991

(22) 出願日

平成4年(1992)9月30日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 奥山 良一

大阪府高槻市城西町6番6号湯浅電池株式

会社内

(72) 発明者 野村 栄一

大阪府高槻市城西町6番6号湯浅電池株式

会社内

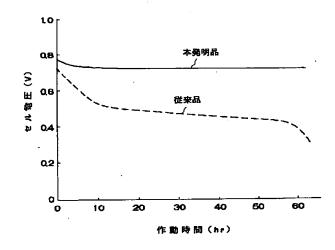
#### (54) 【発明の名称】固体電解質型燃料電池用燃料極

## (57) 【要約】

【目的】 セル電圧の低下が防止できる固体電解質燃料電池用燃料極を得る。

【構成】 酸化ニッケルに1価の金属酸化物と安定化剤 を添加したジルコニアとを混合してなる混合物を主体として構成されることを特徴とする。

【効果】 作動温度下で、金属ニッケルに対する酸化ニッケルの平衡酸素分圧より酸素分圧が大きくなって金属ニッケルが逆に酸化されても、抵抗の増加を抑制することができる。



2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ニッケルに1価の金属酸化物と安定 化剤を添加したジルコニアとを混合してなる混合物を主 体として構成されることを特徴とする固体電解質型燃料 電池用燃料極。

1

【請求項2】 1価の金属酸化物の添加量は、酸化ニッケルに対して10モル%以下であることを特徴とする請求項第1項記載の固体電解質型燃料電池用燃料極。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は固体電解質型燃料電池用燃料極に関するもので、さらに詳しく言えば、その抵抗の増加を小さくすることができる固体電解質型燃料電池用燃料極に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、作動温度が約 1000℃であるため、高温の排熱を利用するといった 付加価値やエネルギーの変換効率が高いといった点で精 力的な研究開発が進められている。

【0003】このような固体電解質型燃料電池の構造としては、円筒単素子形やモノリシック型などが知られているが、電池を構成する空気極、電解質、燃料極の材料としてはほとんど同じものが用いられている。

【0004】すなわち、空気極としては酸化カルシウムまたは酸化ストロンチウムを添加したLaMnO。などの複合酸化物が、電解質としてはイットリウム、イッテルビウム、カルシウムなどの安定化剤を添加したジルコニアが、燃料極としては酸化ニッケルと前記安定化剤を添加したジルコニアとの混合物が用いられている。

【0005】上記した材料からなる固体電解質型燃料電 30 池の燃料極に約1000℃の作動温度に昇温した燃料としての水素や一酸化炭素を供給すると、酸化ニッケルが 還元されて抵抗の小さいNi-YSZサーメットとなって負極としての作用をし、同温度に昇温した酸素や空気を空気極に供給すると、空気極が正極の作用をして電池として作動する。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】上記した従来の固体電解質型燃料電池用燃料極では、燃料極の厚みを増加させた場合、燃料電池を大型化した場合、電解質の一部にガスリークが発生した場合には、前述した酸化ニッケルが未還元のまま残存し、燃料電池自体の抵抗が大きくなるという問題があった。

### [0007]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の固体電解質型燃料電池用燃料極は、酸化ニッケルに1価の金属酸化物と安定化剤を添加したジルコニアとを混合してなる混合物を主体として構成されることを特徴とするものである。

## [0008]

【作 用】従って、本発明は、P型半導体として作用する酸化ニッケルに1価の金属酸化物を添加することになり、燃料極の厚みを増加させたり、燃料電池を大型化したり、電解質の一部にガスリークが発生した場合、作動温度下で金属ニッケルに対する酸化ニッケルの平衡酸素分圧より酸素分圧が大きくなって金属ニッケルが逆に酸化されても、抵抗の増加を抑制することができる。

[0009]

【実施例】実施例の説明に先立ち、純度が99.9%の10 酸化ニッケルに炭酸リチウムを1.5 モル%添加して作製したLi。。 Nie 、 Oの100℃の空気中での直流導電率と同上の酸化ニッケルの1000℃の空気中での直流導電率とを四端子法で測定したところ、前者は2.0×10 Ωcmであるのに対し、後者は13Ωcmであることがわかり、酸化ニッケルに1価の金属酸化物を添加することによって抵抗の減少が図れることがわかる。

【0010】なお、上記の場合は酸化ニッケルに炭酸リチウムを添加することによって酸化ニッケル中に酸化リチウムを固溶させているが、炭酸リチウム以外のリチウム化合物を混合させてもよく、酸化銀のようなリチウム以外の他の1価の金属酸化物を混合させても同様の結果が得られた。

【0011】また、酸化ニッケルに対する酸化リチウムや酸化銀の添加量は0.01モル%であれば、抵抗の減少に寄与することができるが、電解質中に拡散して電解質のイオン伝導性を低下させないようにするため、10モル%以下、好ましくは1~3モル%程度にするのがよい。

【0012】次に、安定化剤としてのイットリアを添加したジルコニア粉末、水、バインダー、分散剤、消泡剤からなる電解質スラリーを石膏型の凹部に注ぎ、一定時間放置した後余剰の電解質スラリーを除去して電解質成形体を形成した後、1.5モル%の炭酸リチウムを添加した酸化ニッケル、安定化ジルコニア、水、バインダー、分散剤、消泡剤からなる燃料極スラリーを前記電解質成形体上に注ぎ、一定時間放置した後余剰の燃料極スラリーを除去して燃料極成形体を形成する。

【0013】そして、石膏型から電解質成形体と燃料極成形体とが一体になった複合成形体を取り外し、1200℃~1500℃の温度下で焼成して電解質 - 燃料極複合体とし、この電解質 - 燃料極複合体の電解質側の表面に酸化ストロンチウムを添加したLaMnO。を含有する空気極スラリーを塗布し、1100℃~1300℃で焼き付けて空気極を形成して本発明の燃料極を有する固体電解質型燃料電池を作製した。

【0014】一方、同じ方法で、炭酸リチウムを添加しない燃料極スラリーを用いて従来の燃料極を有する固体電解質型燃料電池を作製した。

50 【0015】こうして得られた各電池の電解質にピンホ

3

ールを生じさせて10000 $\mathbb{C}$ の作動温度下で電流密度を200 mA/c m $^{\circ}$  として動作させた時のセル電圧の変化を調査し、結果を図1に示す。

【0016】図1から、本発明の燃料極を有する固体電解質型燃料電池はセル電圧の低下がほとんどなかったのに対し、従来の燃料極を有する固体電解質型燃料電池はセル電圧の低下があり、本発明の燃料極はニッケルの酸化による抵抗の増加を抑制できることがわかる。

[0017]

【発明の効果】上記した如く、本発明の固体電解質型燃料電池用燃料極は、金属ニッケルの酸化による抵抗の増加を抑制することができ、電池のセル電圧の低下を防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料極を用いた固体電解質型燃料電池 と従来の燃料極を用いた固体電解質型燃料電池とのセル 電圧の変化を示す図である。

【図1】

